

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-239613

(43)公開日 平成6年(1994)8月30日

(51)IntCl <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
C 0 1 F 7/16		9040-4G		
B 0 1 J 2/24				
19/08	K	9151-4G		

審査請求 未請求 請求項の数6 書面 (全 4 頁)

(21)出願番号 特願平5-64567

(22)出願日 平成5年(1993)2月15日

(71)出願人 000000240

小野田セメント株式会社

山口県小野田市大字小野田6276番地

(72)発明者 鶴沢 正美

宮城県仙台市若林区若林2-3-9-201

(54)【発明の名称】 バリウムヘキサアルミネートの製造方法

(57)【要約】

【目的】 粒子径が数十ナノメートルサイズと超微粒子で、高温に保持したとき表面積の減少がないバリウムアルミネートを得ようとするものである。

【構成】 バリウムとアルミニウムとの原子数比が1:12となるように調整した溶液をプラズマ中に導入する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 バリウムとアルミニウムとの原子数比が1:12となるように調製した溶液をプラズマ中に導入することを特徴とするバリウムヘキサアルミネートの製造方法。

【請求項2】 バリウムとアルミニウムとの原子数比が1:12となるように調製した溶液をプラズマ中に導入しプラズマ下流に設置した基板上にバリウムヘキサアルミネートを堆積させることを特徴とするバリウムヘキサアルミネートの製造方法。

【請求項3】 バリウム源としてバリウム塩、アルミニウム源としてアルミニウム塩を用いる請求項1または請求項2記載のバリウムヘキサアルミネートの製造方法。

【請求項4】 溶液が水溶液である請求項1または請求項2記載のバリウムヘキサアルミネートの製造方法。

【請求項5】 溶液の濃度がバリウムおよびアルミニウムの金属イオン総量として0.01~10Mである請求項1または請求項2記載のバリウムヘキサアルミネートの製造方法。

【請求項6】 バリウム塩がバリウムの塩化物、炭酸塩、硝酸塩、アルミニウム塩がアルミニウムの塩化物、炭酸塩、硝酸塩である請求項3記載のバリウムヘキサアルミネートの製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、バリウムヘキサアルミネートの製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】バリウムヘキサアルミネート ( $BaO \cdot 6Al_2O_3$ ) は、高温に保持しても比表面積の減少が比較的少ないため、触媒を担持させたものは、高温燃焼ボイラーの低温燃焼化および排ガス中の窒素酸化物除去の触媒として開発が進められている。また高温ガスのセンサーとしての用途についても検討が開始されている。上記の触媒担体や高温ガスセンサーとして用いる場合、バリウムヘキサアルミネートは、粒子径が数十ナノメートルサイズの超微粒子であって、表面積の減少がないことが必要である。

【0003】従来、バリウムヘキサアルミネートは、バリウムの炭酸塩や水酸化物とアルミニウムの酸化物や水酸化物とを混合し、1300~1600℃で焼成し粉碎して製造されている。しかしながら、この方法で製造されたものは粒子径が数ミクロンメートルと大きく、かつ粒子内の原子数比の変動が大きく、粒子中心部ではバリウム濃度が極端に少ない。

【0004】また、アルコキシドを原料としゾルゲル法によりバリウムヘキサアルミネートを製造する方法がある。この方法は、バリウムとアルミニウムのアルコラートを大量のアルコール中に溶解し、加水分解によって非常に均質なバリウムとアルミニウムの水酸化物混合物を

得、これを1000℃~1300℃で焼成して目的物であるバリウムヘキサアルミネートを製造する。このゾルゲル法で得られたバリウムヘキサアルミネートは、その粒子径が2~3μmと上記の焼成法で得られたものよりも小さいもののいまだ粒子径大きく、また高温に保持したとき表面積が減少する。また触媒へ応用する場合には、適当な担体へ担持する工程が必要である。これ以外にも次のことも問題とされている。

1. アルコキシドは、高価であるから製造コストが高い。
2. アルコキシドは、空気中の水分によって容易に加水分解をおこしてしまうため、アルコール溶液中に溶解する際は、空気を遮断し、かつ乾燥した不活性ガスまたは空気を流通出来る大型のグローブボックスが必要になる。
3. 流通しているガス中には、大量の気化したアルコールが含まれているため爆発性があり、これを除去する装置が必要となり、装置の複雑化及びコスト上昇を招く。

## 【0005】

- 20 【発明が解決しようとする課題】この発明の第1の目的は、粒子径が数十ナノメートルサイズとゾルゲル法で得られたものよりも小さく、かつ高温に保持したとき表面積の減少がないバリウムヘキサアルミネートを得ようとするものであり、また第2の目的は基板に直接バリウムヘキサアルミネートを担持する方法を提案するものである。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】この発明者は、バリウムヘキサアルミネートの新規な製造方法を見出すべく種々研究の結果、バリウムヘキサアルミネートはバリウムとアルミニウムとの原子数が1:12となっていることから、バリウムとアルミニウムとの原子数比が1:12となるように調製した溶液をプラズマ中に導入すると超微粒子状のバリウムヘキサアルミネートが製造できること、またバリウムとアルミニウムとの原子数比が1:12となるように調製した溶液をプラズマ中に導入しプラズマ下流に設置した基板上にバリウムヘキサアルミネートを堆積させると堆積したバリウムヘキサアルミネートは基板に密着していることを見出しこの発明を完成した。

【0007】すなわち、この発明は、バリウムとアルミニウムとの原子数比が1:12となるように調製した溶液をプラズマ中に導入することを特徴とするバリウムヘキサアルミネートの製造方法、および、バリウムとアルミニウムとの原子数比が1:12となるように調製した溶液をプラズマ中に導入しプラズマ下流に設置した基板上にバリウムヘキサアルミネートを堆積させることを特徴とするバリウムヘキサアルミネートの製造方法である。

- 50 【0008】以下にこの発明をさらに説明する。バリウ

ム源としてはバリウム塩、アルミニウム源としてはアルミニウムの塩を使用するのが良く、これらの塩としては水溶性の炭酸塩、塩化物、硝酸塩等を使用するのが好ましい。塩の純度は、最終目的物であるバリウムヘキサアルミネートの純度に影響するため、高純度のもの、すなわち99.9%以上のものを使用するのが好ましい。また塩は無水のものを使用することが好ましいが、結晶水を有する塩があれば、このものは無水塩よりも安いのでこれを使用するのが良いが、この場合結晶水、吸着水の量を予め把握しておく必要がある。

【0009】水溶性塩を原料とする場合は、使用する水は、不純物を含まない例えばイオン交換した水を用い、これに溶解するのが好ましい。溶液濃度は、バリウムおよびアルミニウムイオン総量として、0.01~10M $\circ$ 1、好ましくは0.1~3M $\circ$ 1とするのが良い。

0.01M $\circ$ 1未満ではバリウムヘキサアルミネートの収量が少ないため好ましいものではなく、10M $\circ$ 1を超えるバリウムヘキサアルミネートの粒子が粗大化したり、不純物化合物相が生成するので不適当である。また、上記の溶液濃度範囲内で比較的高濃度に塩を水に溶解する場合には、水溶液の液性を塩酸やアンモニア等で酸性やアルカリ性にして塩水溶液を安定化して使用しても、得られるバリウムヘキサアルミネートの物性に影響を与えないのでこの方法も用いることができる。

【0010】使用するプラズマは、通常の高周波発信機を使用した4~6MHz程度の周波数で、出力は10~50KW程度のものを使用するのが好ましい。これ以外の周波数のものも使用できるが、装置が大型になるので上記周波数を使用するのが良い。また出力が10KWよりも小さい場合には、溶液中の塩の分解が不十分となり目的物の特性が低下する場合があるので好ましくない。50KWよりも大きい場合には、目的物の品質に影響を与えないが装置が大掛かりとなり、電力を多く消費してしまうため不経済となり好ましくない。

【0011】プラズマガスとしては、通常使用されているアルゴンを用いるのが好ましく、その純度は99.9%以上であるのが好ましい。調製した溶液を、プラズマに導入する際には、例えば通常の超音波を利用したネブライザーによって溶液をミストにし、これを窒素やアルゴンガスといった不活性ガスによって輸送してプラズマ中に導入するのが好ましい。

【0012】また、プラズマ下流に基板を設けることにより基板上にバリウムヘキサアルミネートを堆積せしめることができ、このように堆積せしめた基板はこれ自体触媒担体として用いることができる。基板としては、高温で劣化の少ない酸化ジルコニウムや酸化アルミニウム、ムライト等の酸化物セラミックスや窒素珪素、炭化珪素、窒化チタンといった非酸化物等の高融点セラミックスを用いるのが好ましい。また基板の厚さは、0.1~5mm程度が好ましく、このうち、触媒担体として用

いる場合は、この厚み範囲内で比較的薄いものを使用し、またセンサー等機械的強度を必要とする場合は、比較的厚いものを使用するのが好ましい。基板は高温に保持することが好ましく、例えば酸素-水素炎やアセチレン-酸素炎等の高温の炎やレーザー光、赤外線集中加熱等により基板裏側から当てる方法や炭化珪素等の発熱体上に基板を置くなどの方法により高温保持するのが有効である。なお、プラズマガス及び原料輸送に使用したガスは、シリカゲル等が充填された簡単な吸湿層を設けたパイプ内を通過させ、コンプレッサー等によってリサイクルすることができるため経済的である。

【0013】

【作用】バリウムとアルミニウムとの原子数比が1:12となるように調製した溶液をプラズマ中に導入すると溶液中の溶媒は瞬時に蒸発し、バリウム源のバリウム塩とアルミニウム源のアルミニウム塩とは解離して、バリウム原子、アルミニウム原子、陰イオンを構成する原子となり、バリウム原子とアルミニウム原子とが結合し酸化物となりバリウムヘキサアルミネートとなる。なお、プラズマ下流に基板を設けると基板上にバリウムヘキサアルミネートが堆積する。以上のようにして得られたバリウムヘキサアルミネートは、高い比表面積を有し、かつ1000℃程度に保持した場合においても表面積の減少が全くない。また、基板にバリウムヘキサアルミネートを堆積した場合、基板とバリウムヘキサアルミネートとの付着強度は基板にもよるが、基板として酸化ジルコニウムを使用したときは、鉄製工具によっても剥離せず良好な付着強度を有する。従って、堆積したバリウムヘキサアルミネート上に、例えばコバルトや白金などの貴金属等の触媒活性元素の溶液をバリウムヘキサアルミネート製造後半からプラズマ中に導入することによって、堆積したバリウムヘキサアルミネート表層に均質に担持させることができ、高温域での優れた触媒となすことができる。また、例えば酸化チタン等のガスセンサーとして良好な特性を示す物質を同様に担持させた場合には、高温域でのガスセンサーをつくることができる。さらに、基板上にバリウムヘキサアルミネートを堆積させる場合、堆積したバリウムヘキサアルミネートの結晶方位によって異なったりする異方性が生じることがあり、このような特殊な特性を活用することができる。

【0014】

【実施例】以下に、バリウム源として塩化バリウム、アルミニウム源として塩化アルミニウムを用いて調製した水溶液をプラズマ中に導入し、プラズマ下流に設けた基板に目的物を堆積させた実施例につきこの発明を更に説明するが、これら実施例に限られないことは言うまでもない。

#### 実施例1

結晶水量を予め確認した、塩化バリウム( $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、特級試薬、純度99.9%)と塩化アルミニ

5

ウム ( $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、特級試薬、純度99.9%)とを、それぞれ0.395g、4.680g秤量し、30mlのイオン交換水に溶解した。この水溶液の金属イオン濃度は、0.7Mol溶液である。アルゴンガスをプラズマガスとし6MHz、15kWの条件で長さ20cmのプラズマを発生し、プラズマ後尾付近のプラズマ下流に酸化ジルコニウム基板(1mm厚)を配置し、裏側から酸素-水素炎を当て高温に保持した。超音波ネブライザーによって水溶液をミスト化し、アルゴンガスを通流して水溶液をプラズマ中に導入し約10分間

10 基板上に堆積させた。この堆積物は、鉄製工具によって引っかいても容易には剥がれず、付着強度は良好であった。また、X線回折からバリウムヘキサアルミネート相のみで、これ以外の不純物結晶相は認められなかった。粒子径を測定したところ20~40nmであった。また比表面積を測定したところ20m<sup>2</sup>/gであり、1000℃で24時間保持しても、比表面積の減少は全くなかった。

#### 【0015】実施例2

基板に窒化チタンを使用し、基板加熱源として炭化珪素

20 による抵抗発熱体を使用した以外は、実施例1と同様にしてバリウムヘキサアルミネートを堆積物させた。比表面積は18m<sup>2</sup>/gであり、1000℃で24時間保持しても比表面積の減少は全くなかった。

#### 【0016】実施例3

水溶液の金属イオン濃度を3Molとした以外は、実施例1と同様にしたところ、基板に堆積したバリウムヘキサアルミネートはC軸配向性を示していた。粒子径は40~60nm、比表面積は15m<sup>2</sup>/gであった。なお、1000℃で24時間保持しても比表面積の減少は

30 全く認められなかった。

#### 【0017】比較例1

バリウムのアルコラートであるバリウムイソプロボキシド(純度:99.99%)、アルミニウムのアルコラートであるアルミニウムイソプロボキシド(純度99.9

6

9%)をプロパノールに溶解し、80℃で5時間保持し両者を均一に混合した。次にプロパノールで希釈したイオン交換水を攪拌しながら注意深く徐々に滴下し、両者の水酸化物(ゲル状物)を沈殿させ、80~90℃でプロパノールのみを分留し沈殿物を濃縮した。これまでの操作は全て完全に水分を除去した乾燥窒素を通流したグローブボックス内で行った。通流したガス中のプロパノールは、-100℃に保持したトラップ内で凝縮回収し、再度グローブボックス内を循環させた。ついで、濃縮したゲル状物を酸化ジルコニウム基板に塗布し1300℃の温度で12時間焼成してバリウムヘキサアルミネートを生成させた。なお、原料アルコラートのプロパノールへの溶解から焼成完了までに約2日を要した。このアルコキシド法により得られたバリウムヘキサアルミネートは、酸化ジルコニウム基板に付着しているものの、木製へらで容易に剥がれ落ち、付着強度は弱かった。X線回折からバリウムヘキサアルミネートのみで他の不純物相はなかったものの、粒子径は2~3μmと大きいものであった。また比表面積は小さく8m<sup>2</sup>/gであった。1000℃で24時間保持したところ、比表面積は7%も減少した。

#### 【0018】

【発明の効果】この発明は、バリウムとアルミニウムとの原子数比を1:12とした溶液をプラズマ中に導入するだけでバリウムヘキサアルミネートを製造できるから、製造プロセスは簡単であり、製造コストも安い。しかも得られたバリウムヘキサアルミネートは、従来のアルコキシド法で製造したものにと比べ比表面積が大きく、かつ高温に保持しても比表面積の減少は全くなく、品質のよいものである。したがって、この発明で製造されたバリウムヘキサアルミネートは種々の触媒の担体として良好なものであり、また高温ガスセンサーを作る際、ガスセンサーとしての特性を有する物質を担持するのに適する。